

## DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA EVOLUCION DEL COLOR DE FRUTOS DURANTE LA MADURACION POST-RECOLECCION.

García García F. Estudiante colaborador  
García Pardo E. Ingeniero Agrónomo  
Jarén Ceballos C. Ingeniero Agrónomo  
Ruiz-Altisent M. Profesor Titular

Universidad Politécnica de Madrid.  
Dpto. Ingeniería Rural (E.T.S.I. Agrónomos).

### RESUMEN:

Se busca con este trabajo la obtención de criterios objetivos basados en aquellas longitudes de onda que más variación presentan a lo largo de la maduración post-recolección de frutos.

Se ha seguido la evolución de dos variedades de pera ("Blanquilla" y "Decana de Comice") y dos de manzana ("Golden Delicious" y "Starking") durante el periodo de maduración post-recolección. Se han tomado muestras periódicas de cinco frutos de cada variedad y de cada uno de ellos, sobre la piel, se ha obtenido una curva espectrofotométrica y otra de su primera derivada mediante un espectrofotómetro Perkin-Elmer 555 dotado de una esfera integradora. El espectro estudiado abarca desde 340 hasta 800 nanómetros, es decir, el visible.

Las curvas obtenidas han sido sometidas a tratamiento estadístico y a partir de los resultados derivados del mismo se han elegido un grupo de longitudes de onda para someterlas a análisis discriminante. A partir del mismo se establecen los criterios que mejor discriminan la variación de los frutos a lo largo de la maduración, para cada variedad ensayada.

### ABSTRACT:

In this work, objective criteria to determine the wavelength range with major variation during post-harvesting maturity are looked for.

Two varieties of pear ("Blanquilla" and "Decana de Comice") and two varieties of apple ("Golden Delicious" and "Starking") were studied during their post-harvesting maturity period. Over the skin of five fruits of each variety reflectance spectrae and that of the first derivative using a Perkin-Elmer 555 spectrophotometer in the visible spectrum (340 nm - 800 nm) was studied.

Curves were statistically treated and a group of wavelengths were chosen and analyzed by a discriminant analysis. The functions which better discriminate fruit reflectance variation along their post-harvest maturity period have been obtained of them.

### INTRODUCCION

La búsqueda de métodos rápidos y no destructivos para la determinación del grado de madurez de los frutos se viene desarrollando desde hace treinta años. En estos productos es muy importante el estudio de la calidad, la cual está asociada con la firmeza de la carne

y el color de la piel.

Los aspectos de evaluación de la calidad que más se han estudiado sobre los productos agrícolas son:

- 1.- estimación de la madurez y de su evolución
- 2.- detección de defectos

enfermedades

- 3.- limpieza y clasificación
- 4.- determinación de la calidad del producto

Una vez que los frutos han sido recolectados, sufren una serie de cambios fisicoquímicos que determinan su calidad intrínseca. La desaparición del color verde (llamado con frecuencia color de fondo) es una buena medida del grado de madurez, pero no es una determinación totalmente fiable, ya que el color de fondo está influido por otros factores (Wills y otros, 1984).

En el caso de los productos agrícolas, las propiedades ópticas han demostrado ser una de las técnicas más prácticas y que mejores resultados proporcionan para la evaluación de la calidad por métodos no destructivos y la clasificación de los productos agrícolas a partir de la definición de índices de calidad (Chen, 1991). Sin embargo, el problema de obtener estos índices no ha sido todavía resuelto de forma satisfactoria (Mohsenin, 1984).

Un método para seleccionar estos índices consiste en estudiar las características ópticas del producto en varias regiones del espectro óptico y seleccionar aquellas longitudes de onda en las que las lecturas ópticas se correlacionen adecuadamente con el factor de calidad buscado. Con frecuencia, los índices se formulan a partir de las lecturas ópticas en dos longitudes de onda seleccionadas previamente de forma visual sobre las curvas calculando el cociente de ambas medidas o la diferencia de densidad óptica entre ellas (en medida de transmisión). En manzanas y peras, los mayores cambios en las características espectrales se han encontrado en la región visible del espectro (Bittner, 1968; Yeatman, 1965; Rood, 1957; Sidwell, 1961. Citados por Guneseakaran, 1985).

La curva de reflectancia/transmitancia espectral se obtiene midiendo la intensidad de la luz reflejada a diferentes longitudes de onda. "Las regiones más bajas de la curva se denominan "bandas de absorción" y corresponden a la presencia de alguna sustancia, o grupo de sustancias químicas particular". (Ruiz, 1982).

Además del estudio del espectro normal, el espectro derivado (1ª derivada) se ha convertido en una herramienta muy

útil para el control de la calidad.

El espectro derivado es la representación gráfica del cociente diferencial  $dA/d\lambda$  para la primera derivada y  $d^2A/d\lambda^2$  para la segunda derivada, siendo  $A$  la absorbancia y  $\lambda$  la longitud de onda sobre el rango de longitud de onda que nos interesa.

Se sabe que la posición de la curva de reflectancia para algunos materiales sólidos puede cambiar debido a distintas causas, además de la absorbancia específica, que son inherentes al material en sí (Birth, 1979) así pues, un cambio brusco (valor absoluto  $R'$  alto) indica la presencia de un fenómeno de absorción a esa longitud de onda independientemente de los niveles de reflectancia absoluta. "Son estas longitudes de onda las más adecuadas para detectar diferencias específicas" (Ruiz, 1982).

## OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son:

- 1.- Determinar las longitudes de onda que están más relacionadas con la madurez en frutos de manzana y pera.
- 2.- Establecer criterios de clasificación basados en estas longitudes de onda.

## MATERIALES Y METODOS

### Material vegetal

Se han ensayado dos variedades de pera: "Blanquilla" y "Decana de Comice" y dos variedades de manzana: "Golden Delicious" y "Starking". La fruta, procedente de Lérida, fue transportada a Madrid en camión frigorífico.

Una vez que la fruta estuvo en el laboratorio, ésta se mantuvo en condiciones ambientales con una temperatura de  $20 \pm 2$  °C para que continuara su proceso de maduración hasta la senescencia.

Para realizar la parte experimental de este trabajo se han tomado muestras periódicas de 5 frutos de cada variedad y se ha seguido la evolución de todos ellos durante el periodo de maduración post-recolección.

En el caso de las dos variedades de pera, se realizaron

ensayos cada dos días y en caso de las manzanas cada tres días. En total el número de días que se pudieron ensayar cada una de las variedades fueron:

Blanquilla - cinco días  
Decana de Comice - 8 días  
Golden Delicious - 10 días  
Starking - 10 días

### Técnicas analíticas

Las características espectrales se han medido con un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 555 de doble haz. Los valores de reflectancia se han tomado como un porcentaje de la reflectancia de referencia (sulfato de bario) en el espectro visible. El espectrofotómetro lleva incorporada una esfera integradora recubierta de sulfato de bario, de diámetro 76 mm y apertura de visión 10 mm. Se midió la reflectancia difusa con incrementos de 20 nm (340 nm a 800 nm).

La medida se ha realizado sobre una superficie de la piel del fruto de 10 mm x 20 mm utilizando un bisturí para obtener la muestra dado que con este aparato no era posible la colocación del fruto entero.

Una vez colocada ésta en el espectrofotómetro se realizan dos barridos: uno para medir la reflectancia a lo largo del espectro visible y otro para la primera derivada.

Las condiciones de trabajo han sido las siguientes para todos los ensayos:

\* VIS, %R:

velocidad barrido: 120 nm/min  
velocidad del papel: 20 nm/cm  
apertura (slit): 4 nm  
escala reflectancia 0 - 100 %

\* Primera derivada, R':

velocidad barrido: 120 nm/min  
velocidad del papel: 20 nm/cm  
apertura (slit): 4 nm  
escala 1ª derivada:  $\pm 25$  %

### Análisis Estadístico

A partir de las curvas de reflectancia y su primera derivada se leyeron los datos correspondientes a una determinada longitud de onda de todo el espectro considerado con intervalos de 10 nm

desde 400 hasta 740 y de 20 nm en los intervalos 340-400 y 740-800. Esta decisión se tomó considerando la poca información que aportaban las variables extremas del espectro estudiado.

Con estos datos se creó un fichero de 43 variables. La primera variable se correspondía con el estado de madurez del fruto. La madurez la expresábamos en función del día de ensayo. La segunda variable identificaba la muestra concreta y el resto de las 41 variables explicativas correspondían a los valores de reflectancia o su primera derivada para cada una de las 41 longitudes de onda seleccionadas.

El fichero de datos creado lo analizamos estadísticamente con la ayuda del programa MSTAT (versión 4.0.). Se calcularon los parámetros estadísticos principales, los coeficientes de determinación y de regresión, las matrices de correlación, los errores típicos, etc.

A partir de la matriz de correlaciones, se seleccionaron once variables. La selección se realizó considerando aquellas variables que estando más correladas con la variable explicada (la madurez) presentaban menor correlación entre ellas.

Con el grupo de variables seleccionadas se realizó un análisis factorial discriminante paso a paso (Judez, 1989) para reclasificar los frutos clasificados por su madurez, obtener el porcentaje de frutos bien clasificados y conocer que variables explicativas (longitudes de onda) estaban más correladas con la madurez.

En un primer momento se realizó el análisis con todos los grupos (días de ensayo hasta senescencia). Dada la poca diferencia que había entre grupos consecutivos se recurrió a seleccionar tres grupos (tres días de ensayo) para cada variedad. En el caso de las manzanas, se eliminaron los últimos días de ensayo por el mal estado de la fruta y, a partir de esta eliminación se seleccionó el primer día, el último y uno intermedio. Los grupos seleccionados para cada variedad de fruta, basados en los ensayos de textura (Jarén, 1992), fueron:

Blanquilla: 1-3-5  
Decana: 1-4-8  
Golden: 1-4-7

Starking: 1-4-8

Con la selección de los frutos correspondientes a estos tres días de ensayo y las 11 variables seleccionadas se volvió a realizar el análisis factorial discriminante paso a paso.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados de análisis factorial discriminante con todos los grupos fueron:

Variedad	% bien clasificados	
	% R	R'
Blanquilla	70	56.67
Decana C.	62.2	82.2
Golden D.	72	66
Starking	78	50

Las variables seleccionadas para alcanzar estos porcentajes de bien clasificados resultaron ser:

Variedad	Variables, (nm)	
Blanqui.	R	690, 630
	R'	470
Decana	R	630, 730, 710
	R'	700, 630, 340, 530, 190, 380
Golden	R	340, 660, 760
	R'	670, 730, 560, 500, 470
Starking	R	340, 710, 660, 530, 690, 380, 470
	R'	690, 720, 630

Como puede observarse, en algunos casos basta con una o muy pocas longitudes de onda para diferenciar un alto porcentaje de frutos con 2 ó 3 días de diferencia en cuanto a madurez.

Puede observarse, que en algunos casos la longitud de onda seleccionada corresponde a la longitud en la que desaparece del espectro la clorofila "a" (690 nm) o de la "b" (670 nm). En otros caso es un punto de inflexión de estas mismas clorofilas (600, 620 y 670 nm de la "a" y 630 nm de la "b"). Otras

de las longitudes de onda que más discriminan se corresponden con los picos de las clorofilas:

663 nm de la a  
645 nm de la b  
650 nm de la c  
660 nm de la d

Entre los 340 y 490 nm se sitúan los carotenoides.

Los resultados del análisis factorial discriminante aplicado únicamente a los tres grupos seleccionados fueron:

Variedad	% bien clasificados	
	% R	R'
Blanquilla	100	100
Decana C.	100	100
Golden D.	100	100
Starking	100	100

Las variables seleccionadas para alcanzar estos porcentajes de bien clasificados resultaron ser:

Variedad	Variables	
Blanquilla	R	690, 680, 710, 600, 100, 630, 460
	R'	460, 690, 450, 620, 510
Decana	R	670, 630
	R'	630
Golden	R	340, 760, 570
	R'	670, 500, 560, 730
Starking	R	340, 530
	R'	670, 660, 550, 630, 720

Observese la alta coincidencia entre las dos.

En las figuras 1-4 se representan los valores de reflectancia o de su primera derivada para cada tipo de fruta. Se ha escogido en cada caso la opción que menos longitudes de onda utiliza para la clasificación.

### CONCLUSIONES

El análisis factorial discriminante paso a paso ha resultado ser un método muy efectivo para conocer aquellas longitudes de onda que discriminan, en las variedades estudiadas, entre diferentes estados de madurez.

Determinadas longitudes de onda las podemos utilizar para clasificar los frutos por su estado de madurez, a partir de los datos de reflectancia o de su primera derivada.

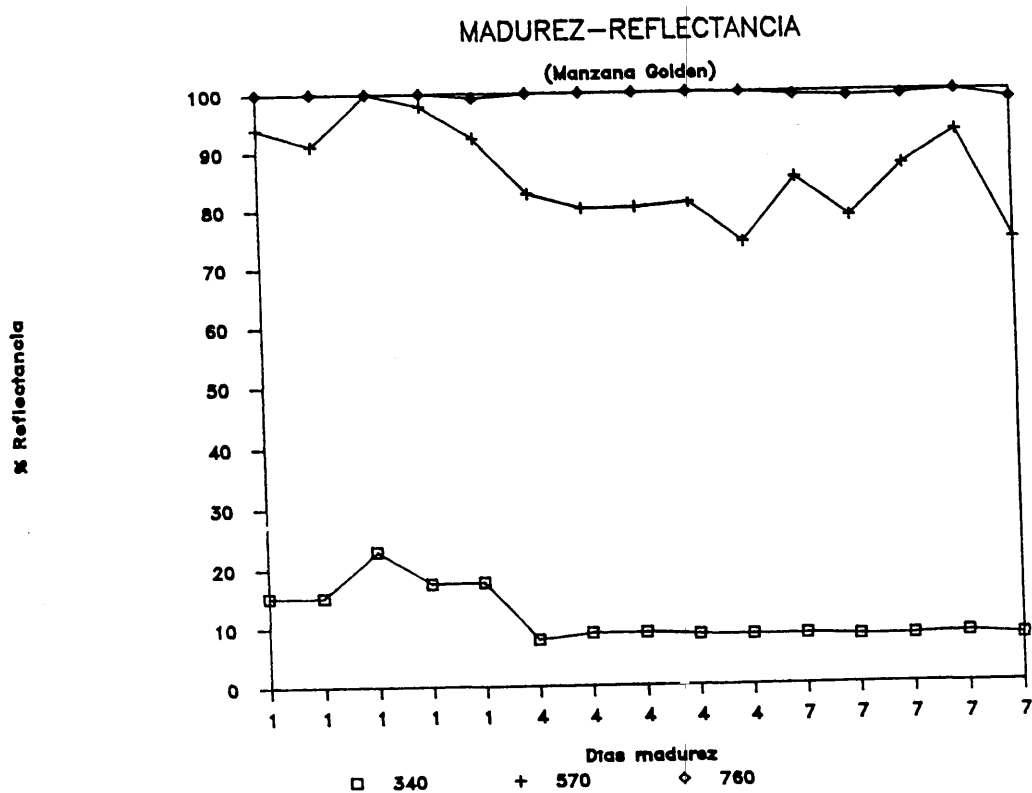
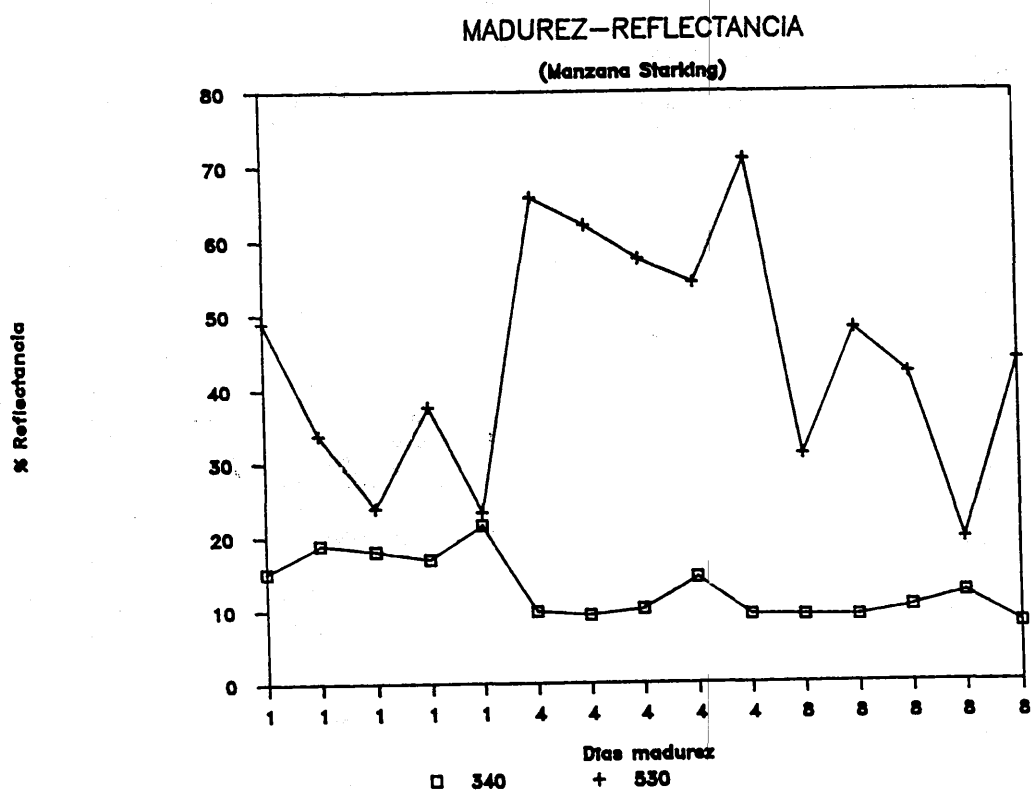
Esta técnica podría incorporarse a una línea de clasificación de frutos. En ella se tomarían los datos de reflectancia o de primera derivada en las longitudes de onda seleccionadas "a priori" y, aplicándose el criterio de clasificación establecido por el programa de análisis discriminante, clasificar los frutos por su madurez.

### AGRADECIMIENTOS

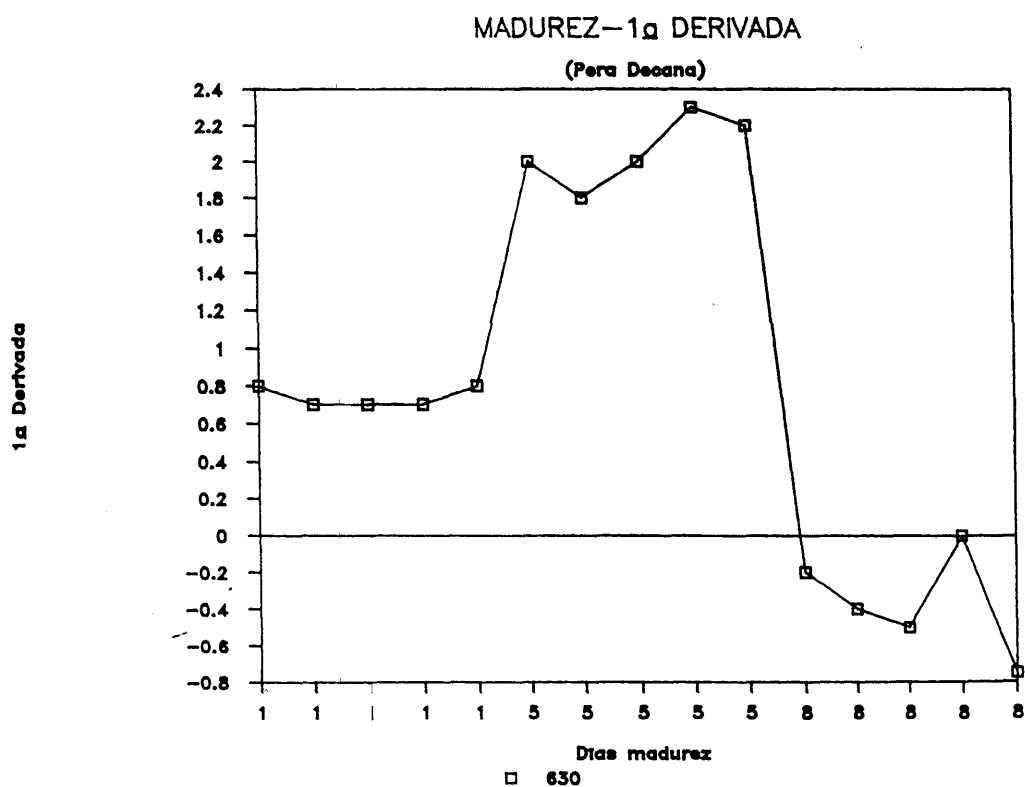
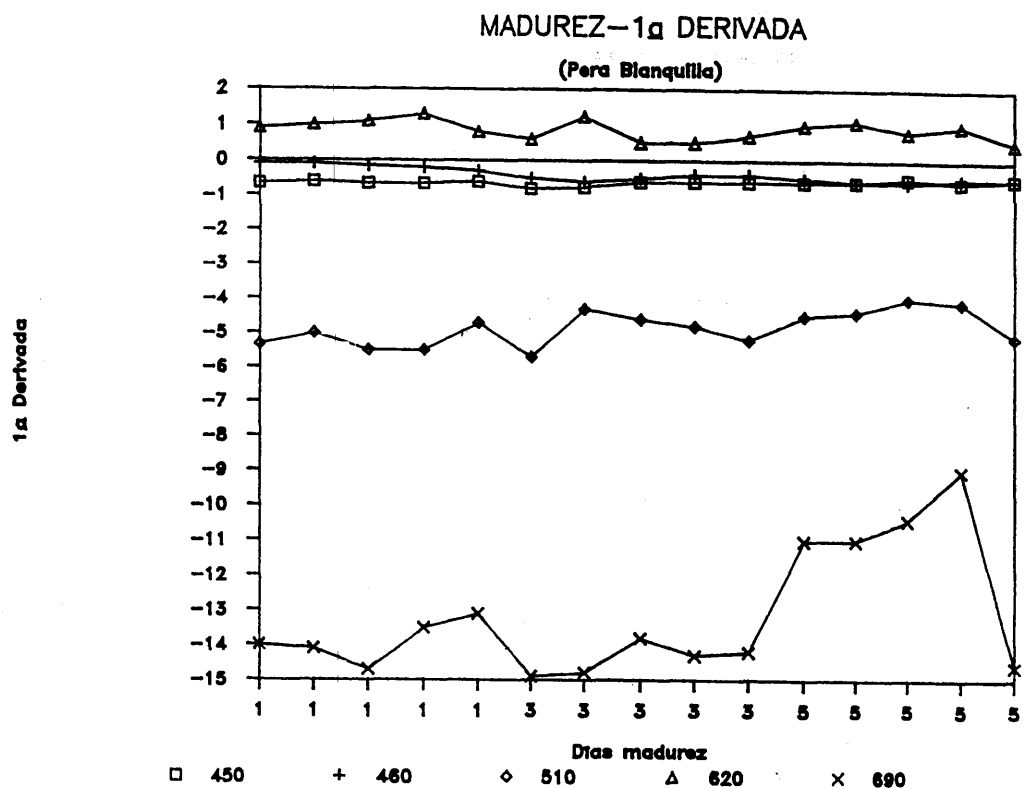
Agracecemos al CICYT la financiación del proyecto de investigación (ALI89-132) que nos ha permitido la realización de este trabajo.

### BIBLIOGRAFIA

- Birth G.S. 1979 Radiometric measurement of food quality: A review. J. Food Sci. 44, 949-953.
- Chen P.; Z. Sun. 1991. A review of Non-destructive Methods of Quality Evaluation and Sorting of Agricultural Products. J. Agric. Engng. Res. 49, 85-98.
- Gunasekaran S.; M.R. Paulsen; G.C. Shove. 1985. Opticals Methods Nondestructive Quality Evaluation of Agricultural and Biological Materials. J. Agric. Engng. Res. 32, 209-241.
- Herón J.R.; K.H. Kramer; G.L. Zachariah. 1971. Variation of tomato reflectance properties in maturity evaluation. ASAE Paper No 71-329.
- Jarén C; Ruiz M. 1992. Clasificación de los frutos por madurez mediante impactos no destructivos. 24º CIMA (FIMA). Zaragoza. 1992.
- Judez Asensio, L. 1989. Técnicas de Análisis de datos multidimensionales. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Secretaría General Técnica; Madrid. 301 pag.
- Mohsenin N. Electromagnetic radiation properties of foods and agricultural products. 1984. Gordon and Breach, Science Publisher, Inc. 665 págs.
- Ruiz M; P. Chen. 1982. Use of the first Derivative of Spectral Reflectance to Detect mold in Tomatoes. Trans. of ASAE 25(3): 759-762.
- Ruiz M.; P. Chen. 1990. Los productos agrícolas. Evaluación cualitativa y clasificación. Métodos no destructivos. Máquinas y Tractores 1990(2): 82-87.
- Wills R.H.; T.H. Lee; W.B. Maglasson; E.G. Hall; D. Graham. Fisiología y manipulación de frutas y hortalizas post-recolección. Ed. Acribia. 195 págs.



Figuras 1 y 2.- Valores de reflectancia para manzanas "Golden Delicious" (Figura 1) y manzana "Starking" (Figura 2) para las longitudes de onda utilizadas en su clasificación.



Figuras 3 y 4.- Valores de la primera derivada para pera "Blanquilla" (Figura 3) y pera "Decana de Comice" (Figura 4) para aquellas longitudes de onda empleadas en su clasificación.